

- личности / Н. Г. Васильев, Л. В. Головкин, Ф. Д. Овчаренко, А. Г. Савкин.— Коллоид. журн., 1976, 38, № 4, с. 847—851.
3. А. с. 757497 (СССР). Модификатор глины / О. Л. Главати, К. Н. Лукашевич, А. Е. Мысак и др.— Оpubл. в Б. И., 1980, № 31.
  4. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия.— Л.: Химия, 1971.—296 с.
  5. Примак Р. Г., Цебенко В. А., Мысак А. Е. Термическая стабильность глины, модифицированных цетилпиридинийбромидом.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1981, вып. 21, с. 34—35.
  6. Slabaugh W. H. Cation exchange properties of bentonite.— J. Phys. Chem., 1954, 58, N 2, p. 162—165.
  7. Походня Г. А., Вдовенко Н. В., Овчаренко Ф. Д. Влияние стресса солей аминов на кинетику сорбции их глинистыми минералами.— Докл. АН УССР, 1965, № 8, с. 1060—1062.
  8. Синтез солянокислых алкилсульфонимидов и изучение ККМ их водных растворов / В. А. Цебенко, К. Н. Лукашевич, Р. Г. Примак, А. Е. Мысак.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1982, вып. 22, с. 39—41.

ВНИИПК нефтеперерабатывающей  
и нефтехимической промышленности, Киев  
Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 20.01.83

УДК 541.128.13

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМ Ni—Co—Me—O

Э. Л. Маркина, М. Р. Тарасевич, Л. Д. Скрылев, Ф. В. Макордей

Оксиды переходных металлов являются каталитически активными для многих химических процессов [1]. Среди сложных оксидных систем весьма перспективны в катализе [2] и в электрокатализе [3] оксиды шпинельного типа. Эти материалы пригодны для замены дорогостоящих катализаторов, поэтому получение и исследование таких систем становится важной задачей. Цель данной работы — получить сложные оксидные системы, изучить их каталитическую активность и выявить корреляцию между активностью и другими характеристиками катализатора (кристаллической структурой, электропроводностью, фазовым составом, удельной поверхностью).

Нами исследованы системы  $NiCo_{2-x}M_xO_n$  (где М — Ti, V, Cr, Fe, Mn), состав которых изменяли варьированием соотношения кобальта и соответствующего металла (при Ni=1):

Co	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0
M	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0

Образцы (за исключением системы Ni—Co—V—O) получали методом совместного соосаждения гидроксидов из растворов смеси азотно-кислых солей соответствующих элементов 10 %-ным раствором гидроксида аммония при pH 8 и температуре 70°. Для приготовления образцов, представляющих трехкомпонентную оксидную систему Ni—Co—V—O, был избран метод термического разложения смеси азотно-кислых солей никеля и кобальта с ванадатом аммония. Все образцы прогревали при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000° в течение 6 ч. Каталитическую активность изучали на модельной реакции разложения перекиси водорода газометрическим методом. Электролитом служил 30 %-ный раствор KOH.

Исследуемые сложные оксидные катализаторы являются высокодисперсными порошками ( $S_{БЭТ} = 15 \div 30 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Необходимо было выяснить роль макрокинетических факторов [4] в процессе разложения  $H_2O_2$ . Исследования показали, что при увеличении среднего размера зерна оксида от 40 до 150 мкм при постоянной удельной поверхности скорость реакции сохраняется неизменной в расчете на грамм катализатора. Следовательно, внутренняя поверхность частицы является равнодоступной по отношению к реакции разложения  $H_2O_2$ . Поэтому по-

лученные значения константы скорости можно рассматривать как отвечающие чисто кинетическим условиям. При сопоставлении активности катализаторов с переменным составом необходимо учитывать возможность изменения их удельной поверхности. В пределах одной системы, например Ni—Co—V—O, при варьировании атомной доли ванадия от 0,1 до 0,9 удельная поверхность изменяется незначительно, оставаясь

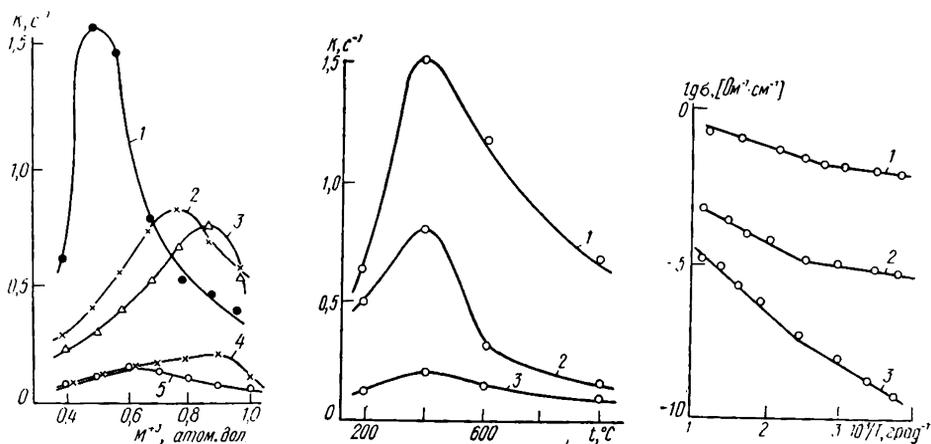


Рис. 1. Зависимость константы скорости разложения перекиси водорода от количества  $M$  в атомных долях, замещающего кобальт в системах, синтезированных при 400°: 1 — Ni—Co—Mn—O; 2 — Ni—Co—Cr—O; 3 — Ni—Co—V—O; 4 — Ni—Co—Fe—O; 5 — Ni—Co—Ti—O.

Рис. 2. Зависимость константы скорости разложения перекиси водорода от температуры прогрева образцов: 1 — NiCo<sub>1,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>n</sub>; 2 — NiCo<sub>1,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>O<sub>n</sub>; 3 — NiCo<sub>1,1</sub>Fe<sub>0,9</sub>O<sub>n</sub>.

Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности для систем NiCo<sub>1,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>n</sub>, синтезированных при 400 (1), 1000° (2) и NiCo<sub>1,7</sub>Ti<sub>0,3</sub>O<sub>n</sub> — при 600° (3).

в пределах 13—17 м<sup>2</sup>/г. Это позволяет рассчитывать константу скорости разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на грамм катализатора. Труднее сопоставить каталитическую активность различных систем, поскольку их удельная поверхность заметно отличалась.

Удельную электропроводность  $\sigma$  (Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) измеряли в интервале температур 20—400°. Для этого из получаемых порошков готовили образцы в виде таблеток (давление прессования 150 кг/см<sup>2</sup>). Для уменьшения контактного сопротивления между измеряемыми электродами и образцами на торцы таблеток напрессовывали тонкий слой графита. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ. Фазовый состав определяли по дифрактограммам, снятым на порошках. Излучение — FeK $\alpha$ .

Зависимость изменения константы скорости разложения перекиси водорода от соотношения компонентов в оксидах показана на рис. 1. Каталитическая активность образцов различна. Наиболее активны катализаторы, содержащие 0,5—0,6 атомной доли марганца. При дальнейшем увеличении содержания марганца в образцах активность их уменьшается. Для образцов, содержащих Ti, V, Cr, Fe, максимум сдвигается в сторону большего содержания указанных элементов. Зависимость константы скорости разложения перекиси от температуры прогрева образцов приведена на рис. 2. Температура прогрева оказывает существенное влияние на каталитические свойства изучаемых систем. Активность образцов, полученных при температуре 400°, наиболее высока. С увеличением температуры прогрева активность уменьшается. Исследования позволили установить причины изменения активности исследуемых катализаторов с ростом температуры прогрева. Результаты изучения влияния температуры на величину удельной поверхности (на примере системы Ni—Co—V—O) показали, что с ростом температуры

прогрева удельная поверхность образцов уменьшается. Так, величина удельной поверхности образца  $\text{NiCo}_{1,4}\text{V}_{0,9}\text{O}_n$ , синтезированного при температуре прогрева  $400^\circ$ , составляет  $17 \text{ м}^2/\text{г}$ , при  $600^\circ$ —7 и при  $800^\circ$ —1  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что в интервале температур прогрева от  $400$  до  $1000^\circ$  образуются различные оксидные соединения. Для всех систем, прогретых при  $400^\circ$ , на рентгенограммах наблюдаются линии соединения шпинели и более сложных оксидных систем, получаемых при частичной замене атомов кобальта атомами, указанными выше. Свыше  $600^\circ$  более интенсивно образуются монооксиды соответствующих элементов, то есть с повышением температуры прогрева сложные оксидные соединения начинают распадаться и появляются простые оксиды. Таким образом, понижение активности с увеличением температуры прогрева можно объяснить диссоциацией сложных оксидных систем до монооксидов и спеканием зерен катализатора.

На основании данных зависимости скорости реакции от температуры были рассчитаны величины энергии активации. Значения энергии активации находятся в интервале  $9$ — $16$  ккал/моль, что подтверждает высказанное ранее предположение о протекании реакции в кинетической области. Рассчитанный порядок реакции составляет  $0,9$ — $1,2$ , то есть реакция разложения перекиси водорода протекает по закономерностям реакции первого порядка. Константы скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  на самых активных катализаторах, прогретых при температуре  $400^\circ$ , представлены ниже:

Образец	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$	$\text{NiCo}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_n$	$\text{NiCo}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_n$	$\text{NiCo}_{1,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_n$	$\text{NiCo}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_n$	$\text{NiCo}_{1,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_n$
К, $\text{с}^{-1}$	0,15	1,50	0,80	0,72	0,20	0,11

Из приведенных данных следует, что частичная замена атомов кобальта атомами Mn, Cr, V, Fe увеличивает скорость разложения перекиси водорода по сравнению с исходной системой  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . Добавки титана не приводят к заметному изменению активности этой системы. Таким образом, варьируя соотношение компонентов в системах, можно получать образцы различной каталитической активности.

Для понимания механизма каталитической активности необходимо установить связь между каталитической активностью и электрофизическими свойствами катализаторов. Наиболее обобщенной характеристикой полупроводниковых оксидных систем является их электропроводность. Механизм электропроводности окончательно не выяснен [5]. Зависимость электрических свойств от состава и структурных параметров твердых растворов оксидов со структурой шпинели рассмотрена в работе [6].

Исследование температурной зависимости электропроводности сложных оксидов показало, что все образцы являются полупроводниками (рис. 3). С увеличением температуры синтеза образцов электропроводность их уменьшается. Так, электропроводность катализатора  $\text{NiCo}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_n$ , синтезированного при температуре  $400$ ,  $600$  и  $1000^\circ$ , составляет соответственно  $-1,7$ ;  $-3,79$ ;  $-5,57 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Суммирование экспериментальных данных, полученных при изучении каталитической активности и электропроводности сложных оксидов, позволяет сделать вывод о том, что более активным катализаторам соответствует и большая электропроводность (например,  $\text{NiCo}_{1,5}\cdot\text{Mn}_{0,5}\text{O}_n$ ). Образцы системы  $\text{Ni—Co—Ti—O}$  менее активны и более высокоомны. Таким образом, между электропроводностью и активностью полупроводника можно наблюдать определенную взаимосвязь. Однако прямая корреляция между величиной электропроводно-

Константы скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и удельная электропроводность

Образец	К, $\text{с}^{-1}$	$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
$\text{NiCo}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_n$	1,5	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{NiCo}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_n$	0,8	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{NiCo}_{1,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_n$	0,11	$2,0 \cdot 10^{-10}$

сти и каталитической активности отсутствует. Это видно при сравнении данных, приведенных в таблице. Наличие определенной взаимосвязи обусловлено тем, что процессы переноса заряда и катализа протекают с участием дефектов в шпинельной структуре, возникающих при введении 3-го компонента.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что частичная замена атомов кобальта другими атомами переходных металлов приводит к получению катализаторов, каталитическая активность которых выше активности исходной системы.

1. *Фундаментальные исследования*. Химические науки / Под ред. Г. К. Борескова.— Новосибирск : Наука, 1977.
2. *Боресков Г. К., Поповский В. В., Сазонов В. А.*— В кн.: Основы предвидения каталитического действия. М. : Наука, 1970, т. 1, с. 343—354.
3. *Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И.* Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы.— Информ. бюллетень, 1973, вып. 7, с. 127—166.
4. *Макрокинетика* процессов в пористых средах / Ю. А. Чизмаджев, В. С. Маркин, М. Р. Тарасевич, Ю. Г. Чирков.— М. : Наука, 1971.—363 с.
5. *Мень А. Н.* и др.— В кн.: Состав — дефектность — свойство твердых фаз. М. : Наука, 1977, с. 80.
6. *Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С.* Электропроводность окисных систем и пленочных структур.— М. : Наука, 1979.—168 с.

Одесский  
государственный университет

Поступила 07.09.82

УДК 511.183.5—546.287

## КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ КИСЛОТНОГО ЗЕЛЕННОГО АНТРАХИНОНОВОГО СИЛИКО-ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНАМИ

Т. И. Денисова, С. И. Мелешевич, И. А. Шека

Особенности кинетики адсорбции анионных органических красителей на твердой поверхности адсорбентов на основе оксидов металлов и силикагеля изучены мало. В литературе отсутствуют систематические исследования влияния таких факторов, как состав адсорбентов, природа поверхностных групп, температура, природа растворителя, pH растворов красителя на скорость его сорбции. Отсутствие этих сведений часто не позволяет объективно оценить механизм сорбционного процесса с целью управления им.

Нами была исследована кинетика взаимодействия анионного металлохромного индикатора арсеназо III с поверхностью силико-полиорганосилоксанов и высказано предположение о локальном характере взаимодействия на поверхности этих адсорбентов [1]. Представляло интерес проверить влияние различных факторов на кинетику адсорбции другого по своей природе органического красителя в водных и водно-органических растворах. Максимальная адсорбция кислотного зеленого антрахинонового (КЗА) из водного раствора увеличивается с ростом содержания гидрофобной компоненты в силико-полиорганосилоксанах [2]. Для более детального исследования реакционной способности поверхностных групп органомремеземных адсорбентов в настоящей статье приведены результаты изучения кинетики адсорбции КЗА силико-полиорганосилоксанами различного состава из водных и водно-спиртовых растворов.

В качестве объектов исследования применяли силико-полиметилсилоксан (СГ-ПМС) и силико-поливинилсилоксан (СГ-ПВС) с соотношением гидроксильных и органических групп на поверхности 30 : 70, 50 : 50 и 75 : 25, а также КЗА — анионный органический краситель, в молекуле которого имеются две ионогенные группы  $-\text{SO}_3\text{H}$  [3], обуславливающие его растворимость в воде. Чтобы избежать образования